

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
17 novembre 2005 (17.11.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/108478 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C08J 9/14**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000629

(22) Date de dépôt international : 16 mars 2005 (16.03.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0403591 6 avril 2004 (06.04.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800
Puteaux (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **CARON,
Laurent** [FR/FR]; 4, chemin du Signal, F-69110 Sainte
Foy Les Lyon (FR).

(74) Mandataire : **DANG, Doris**; Arkema, Département
Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10,
F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,

AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii)) pour toutes les désignations
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US
seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: NON-FLAMMABLE COMPOSITION AND USE THEREOF

(54) Titre : COMPOSITION NON INFLAMMABLE ET SON UTILISATION

(57) Abstract: The invention relates to compositions which can be used as a blowing agent in the production of thermosetting polymers. More specifically, the invention relates to compositions comprising 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (365 mfc), 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa) and a hydrochlorocarbon compound.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des compositions utilisables comme agent d'expansion dans la fabrication des polymères thermodurcissables. Elle a plus particulièrement pour objet des compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (365 mfc), 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa) et un composé hydrochlorocarbure.



WO 2005/108478 A1

- 1 -

COMPOSITION NON INFLAMMABLE ET SON UTILISATION

La présente invention concerne des compositions utilisables comme agent d'expansion dans la fabrication des polymères thermodurcissables. Elle a plus particulièrement pour objet des compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (365 mfc), du trans-1,2 dichloroéthylène et au moins un hydrofluorocarbure non inflammable et leur utilisation.

Il est connu d'utiliser le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane comme agent d'expansion dans la fabrication des mousses, par exemple des mousses de polyuréthane ou de polyisocyanurate.

Pour améliorer les propriétés isolantes des mousses rigides de polyuréthane ou de polyisocyanurate, le document US 6451867 enseigne l'emploi d'un mélange binaire contenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa) comme agent d'expansion.

Par ailleurs, le document WO 02/099006 divulgue un mélange ternaire contenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa) et d'environ 23% en poids de trans-1,2 dichloroéthylène. Ce mélange, selon l'enseignement du document WO 02/099006, a l'avantage de présenter pour un rapport constant de 365 mfc / 245 fa un point d'ébullition relativement constant, c'est à dire qui varie très peu avec la quantité de trans-1,2 dichloroéthylène entrant dans la composition du mélange.

Les méthodes de fabrication de mousses de polyuréthane ou de polyisocyanurate sont généralement connues et consistent en général à faire réagir un polyisocyanate organique (incluant le diisocyanate) avec un polyol ou un mélange de polyols en présence d'un agent d'expansion.

La réaction entre un polyisocyanate et un polyol ou un mélange de polyols peut être activée à l'aide d'une amine et/ou d'autres catalyseurs et des agents tensio-actifs.

5

Dans beaucoup d'applications, les composants des mousses de polyuréthane ou polyisocyanurate sont des prémélanges. Plus généralement, la formulation des mousses est prémélangée en deux composants. Le premier composant, plus connu sous la dénomination « composant A » comprend la composition isocyanate ou polyisocyanate. Le deuxième composant, plus connu sous la dénomination « composant B » comprend le polyol ou le mélange de polyols, l'agent tensio-actif, le ou les catalyseur(s), le ou les agent(s) d'expansion.

10

Le composant B pose des problèmes d'inflammabilité, même lorsque l'agent d'expansion entrant dans la composition du prémélange est non inflammable.

20

En outre, les problèmes d'élévation de pression des conteneurs renfermant le composant B sont souvent rencontrés lors de leur stockage.

25

La présente invention fournit donc des compositions qui permettent de résoudre tout ou en partie les problèmes précités.

Un premier objet de la présente invention concerne des compositions comprenant de 5 à 74 % en poids du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (365 mfc), de 24 à 93 % en poids du trans-1,2 dichloroéthylène et de 2 à 46 % en poids du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa).

30

Les compositions selon la présente invention comprennent de préférence de 8 à 61 % en poids de 365 mfc, de 24 à 46 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de

35

15 à 46 % en poids du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa).

Les compositions selon la présente invention
5 comprennent avantageusement de 14 à 60 % en poids de 365 mfc, de 25 à 40 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 15 à 46 % en poids du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa).

10 Les compositions comprenant de 5 à 25 % en poids de 365 mfc, de 65 à 90 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 5 à 20 % en poids de 245 fa sont intéressantes.

15 Les compositions selon le premier objet de l'invention peuvent comprendre en outre du 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (227ea).

Les compositions selon la présente invention ne
20 présentent pas de point éclair dans les conditions standard de détermination (norme ASTM D 3828). Elles peuvent être utilisées comme agent d'expansion dans la fabrication des mousses de polymères thermodurcissables comme par exemple les condensats de phenol/formol ou le
25 polyurethane. Elles conviennent tout particulièrement à la fabrication de mousses de polyuréthane ou de polyisocyanurate.

Un deuxième objet de la présente invention est un
30 agent d'expansion caractérisé en ce qu'il est constitué d'une composition selon le premier objet.

Un troisième objet de la présente invention est une composition comprenant un polyol ou un mélange de
35 polyols et un agent d'expansion selon le deuxième objet.

Comme polyols, on peut citer notamment le glycérol, l'éthylène glycol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, les polyétherpolyols, par exemple ceux obtenus par condensation d'un oxyde d'alkylène ou d'un
5 mélange d'oxydes d'alkylène avec le glycérol, l'éthylène glycol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, les polyesterpolyols, par exemple ceux obtenus d'acides polycarboxyliques, notamment l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide
10 maléïque, l'acide fumarique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, avec le glycérol, l'éthylène glycol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol.

Les polyétherpolyols obtenus par addition d'oxydes
15 d'alkylènes, en particulier l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène, sur les amines aromatiques en particulier le mélange de 2,4 et 2,6 de toluène diamine conviennent également.

20 La composition selon le troisième objet de la présente invention comprend, de préférence, de 1 à 60 parties en poids d'agent d'expansion selon le deuxième objet pour 100 parties en poids de polyol ou mélange de polyols. Avantageusement, elle comprend de 5 à 35 parties
25 en poids d'agent d'expansion pour 100 parties en poids de polyol ou mélange de polyols.

Une composition tout particulièrement préférée de la présente invention comprend 5 à 35 parties en poids
30 d'agent d'expansion constitué de 8 à 61 % en poids de 365 mfc, de 24 à 46 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 15 à 46 % en poids du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa) pour 100 parties en poids de polyol ou mélange de polyols. La composition
35 particulièrement préférée peut comprendre du 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (227ea).

Une composition avantageusement préférée de la présente invention comprend 5 à 35 parties en poids d'agent d'expansion constitué de 14 à 60 % en poids de 365 mfc, de 25 à 46 % en poids de trans-1,2
5 dichloroéthylène et de 15 à 46 % en poids du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane(245 fa) pour 100 parties en poids de polyol ou mélange de polyols. La composition avantageusement préférée peut comprendre du 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (227ea).

10

Une composition comprenant de 5 à 35 parties en poids d'agent d'expansion constitué de 5 à 25 % en poids de 365 mfc, de 65 à 90 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 5 à 20 % en poids de 245 fa est
15 également intéressante. Cette composition peut comprendre du 227 ea.

La composition selon le troisième objet de la présente invention peut comprendre en outre d'autre
20 agent(s) d'expansion, d'un agent tensio-actif, et d'un ou plusieurs catalyseur(s).

De préférence, la composition selon le troisième objet de la présente invention a l'avantage de ne pas
25 présenter de point éclair dans la gamme de température d'utilisation (-30 à 61 °C).

La présente invention a pour quatrième objet un procédé de fabrication de mousses de polyuréthane ou
30 polyisocyanurate selon lequel on fait réagir un polyisocyanate organique (incluant le diisocyanate) avec un polyol ou un mélange de polyols en présence d'un agent d'expansion selon le deuxième objet.

Avantageusement, le procédé consiste à faire
35 réagir une composition selon le troisième objet de

l'invention avec un polyisocyanate organique, éventuellement sous forme de prémélange.

Comme polyisocyanate, on peut citer notamment les
5 polyisocyanates aliphatiques avec un groupement hydrocarboné pouvant aller jusqu'à 18 atomes de carbone, les polyisocyanates cycloaliphatiques avec un groupement hydrocarboné pouvant aller jusqu'à 15 atomes de carbone, les polyisocyanates aromatiques avec un groupement
10 hydrocarboné aromatique ayant de 6 à 15 atomes de carbone et les polyisocyanates arylaliphatiques avec un groupement hydrocarboné arylaliphatique ayant de 8 à 15 atomes de carbone.

15 Les polyisocyanates préférés sont le diisocyanato-2,4 et 2,6 toluylo, le diisocyanate de diphénylméthane, l'isocyanate de polyméthylènepolyphényle et leur mélange. Les polyisocyanates modifiés, tels que ceux contenant des groupements carbodiimides, des groupements uréthanes, des
20 groupements isocyanurates, des groupements urée ou des groupements biurée peuvent également convenir.

Les compositions selon le premier objet de la présente invention peuvent également être utilisées comme
25 solvants, aérosols et/ou réfrigérants.

EXEMPLES

On prépare quatre compositions d'agent d'expansion
30 (essais 1-4) selon la présente invention .Puis on mélange 5 parties en poids de chaque composition avec 100 parties en poids de polyol STEPANPOL PS2412 (un polyol de type polyester). Ensuite on détermine le point éclair de chaque mélange dans la gamme de température - 30 à 61°C
35 dans les conditions standards (norme ASTM D3828).

A titre de comparaison, on prépare une composition (essai 5) non conforme à l'invention.

Les résultats pour chaque essai sont reportés dans le tableau ci-après.

Essai	Composition de l'agent d'expansion en % poids			Ratio 365mfc/245fa	Point éclair (°C)
	365mfc	Trans	245fa		
1	33	34	33	1	>61
2	30	25	45	2/3	>61
3	30	45	25	1,2	>61
4	50	25	25	2	>61
5	70	20	10	7	55

REVENDICATIONS

1. Composition comprenant de 5 à 74 % en poids du
5 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (365 mfc), de 24 à 93 % en
poids du trans-1,2 dichloroéthylène et de 2 à 46 % en
poids du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa).
2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en
10 ce qu'elle comprend de 8 à 61 % en poids de 365 mfc, de 24
à 46 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 15 à
46 % en poids du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa).
3. Composition selon la revendication 1 ou 2
15 caractérisée en ce qu'elle comprend de 14 à 60 % en poids
de 365 mfc, de 25 à 40 % en poids de trans-1,2
dichloroéthylène et de 15 à 46 % en poids du 1,1,1,3,3-
pentafluoropropane (245 fa).
- 20 4. Composition selon la revendication 1 caractérisée en
ce qu'elle comprend de 5 à 25 % en poids de 365 mfc, de 65
à 90 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 5 à 20
% en poids de 245 fa .
- 25 5. Composition selon l'une quelconque des revendications
précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend du
1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (227ea).
6. Agent d'expansion caractérisé en ce qu'il est
30 constitué d'une composition selon l'une des revendications
précédentes.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications
1 à 5 caractérisée en ce qu'elle comprend un polyol ou un
35 mélange de polyols.

8. Procédé de fabrication de mousses de polymères thermodurcissables caractérisé en ce que l'on utilise un agent d'expansion selon la revendication 6.
- 5 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisée en ce qu'elle est utilisée comme solvants, aérosols et/ou réfrigérants.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J9/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/234380 A1 (SHANKLAND IAN ET AL) 25 December 2003 (2003-12-25) paragraphs '0017!, '0021!, '0024!, '0029!, '0030! -----	1-9
A	WO 02/099006 A (HONEYWELL INT INC ; BOGDAN MARY C (US); PHAM HANG T (US); SINGH RAJIV) 12 December 2002 (2002-12-12) the whole document -----	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 July 2005

Date of mailing of the international search report

01/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lartigue, M-L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/000629

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003234380 A1	25-12-2003	AU 2003220343 A1	29-09-2003
		CZ 20040963 A3	15-12-2004
		EP 1483352 A1	08-12-2004
		WO 03078539 A1	25-09-2003
WO 02099006 A	12-12-2002	EP 1425363 A1	09-06-2004
		WO 02099006 A1	12-12-2002
		US 2003050356 A1	13-03-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2005/000629

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08J9/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C09K C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2003/234380 A1 (SHANKLAND IAN ET AL) 25 décembre 2003 (2003-12-25) alinéas '0017!, '0021!, '0024!, '0029!, '0030!	1-9
A	WO 02/099006 A (HONEYWELL INT INC ; BOGDAN MARY C (US); PHAM HANG T (US); SINGH RAJIV) 12 décembre 2002 (2002-12-12) le document en entier	1-9

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 juillet 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/08/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lartigue, M-L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2005/000629

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2003234380 A1	25-12-2003	AU 2003220343 A1	29-09-2003
		CZ 20040963 A3	15-12-2004
		EP 1483352 A1	08-12-2004
		WO 03078539 A1	25-09-2003
WO 02099006 A	12-12-2002	EP 1425363 A1	09-06-2004
		WO 02099006 A1	12-12-2002
		US 2003050356 A1	13-03-2003